ÜBER FLUORJODATE, FLUORMANGANITE UND ÜBER DIE EINWIRKUNG VON FLUORWASSERSTOFFSÄURE AUF WISMUTSÄURE BEZW. KALIUMBISMUTAT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT

DEN 10. NOVEMBER 1897

VON

OTTO LAUENSTEIN

AUS

PEINE (HANNOVER).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1899.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger, für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Untersuchung jeder Zeit entgegenbrachte, sowie Herrn Dr. R. F. Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

MEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0115

Die Fähigkeit des Fluors, Sauerstoff in Salzen ganz oder teilweise vertreten zu können, zeigt sich bekanntlich, aufser bei den Boraten und den Salzen der Säuren der vierten Gruppe der Elemente (mit Ausnahme der Karbonate), auch bei den Salzen der Säuren der Metalle und Halbmetalle der fünften Gruppe (Vanadinsäure, Niobsäure, Tantalsäure, Arsensäure, Antimonsäure), sowie bei den Säuren der Metalle der sechsten Gruppe (Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Uransäure). Über das diesbezügliche Verhalten der Wismutsäure, bezw. der Bismutate, waren bis jetzt keine Untersuchungen angestellt worden. Ebenso sind die Säuren der Elemente der siebenten Gruppe, soweit es sich um die metalloïden Glieder, die Halogene, handelt, in Beziehung auf die Vertretbarkeit des Sauerstoffes in ihren Salzen durch Fluor noch ununtersucht.

Vom Mangan sind Doppelsalze des Mangantrifluorids mit anderen Metallfluoriden und ein dem Heptoxyd entsprechendes Oxyfluorid, MnO_3Fl,[1] bekannt; über die Manganate liegen keine Angaben in der Litteratur vor. Fluorierte Manganite wollte Nicklès[2] dargestellt haben, indessen hat Christensen[3] nachgewiesen, dafs die vermeintlichen Fluormanganite von Nicklès Doppelfluoride vom Mangantrifluorid waren.

Von den genannten, noch ununtersuchten Salzen schienen diejenigen der Metallsäuren, die Bismutate, Manganate und Manganite am meisten zu einer Fluorierung befähigt, besonders war es aber auch möglich, dafs diejenigen Metalloïde der sechsten und siebenten

[1] Wöhler, *Pogg. Ann.* **9**, 619; *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] **2**, 500.

[2] *Compt. rend.* (1867) **65**, 107.

[3] *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **35**, 67.

Gruppe, welche, indem sie die höheren Glieder darin bilden, in manchen ihrer Eigenschaften den Metallen sich nähern, nämlich Tellur und Jod, in den Salzen ihrer höheren Säuren Sauerstoff durch Fluor ersetzen könnten.

Alle oben angeführten, Fluor statt Sauerstoff enthaltenden Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die betreffenden Salze.

Im folgenden seien das Verhalten der Jodate, Manganate, Manganite und der Wismutsäure, bezw. der Bismutate gegen Fluorwasserstoffsäure und die dabei erhaltenen Salze beschrieben.

I. Fluorjodate.

Über die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure und Jodate finden sich in der Litteratur nur wenige Angaben. Nach G. Gore[1] greift wasserfreier Fluorwasserstoff bei -18^0 bis -29^0 Kaliumjodat nur in schwachem Grade ohne Abscheidung von Jod an; weiter scheint Gore die Reaktion nicht verfolgt zu haben. Über das Verhalten der Jodsäure gegen Fluorwasserstoffsäure hat A. Ditte einige Mitteilungen gemacht, worüber wir weiter unten berichten werden. Schliefslich ist zu erwähnen, dafs Gore[2] Jodpentafluorid durch Einwirkung von Jod auf Silberfluorid als farblose Flüssigkeit erhalten hat, welche von Wasser unter Bildung von Jodsäure und Fluorwasserstoff zersetzt wird; dies ist bis jetzt auch die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Fluors mit einem Halogen.

Es wurde gefunden, dafs in den Jodaten der Alkalimetalle und des Ammoniums durch Einwirkung einer etwa $40^0/_0$igen Fluorwasserstoffsäure 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzt wird. Die hierbei entstehenden Difluorjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen. Zu ihrer Darstellung läfst man eine Lösung des betreffenden normalen Jodats oder eine solche von Jodsäure und Alkalifluorid (je 1 Molekül) in Fluorwasserstoffsäure der oben angegebenen Konzentration bei mäfsiger Wärme verdunsten, wobei sich das Salz ausscheidet. (Die Lösung der Jodate in der Fluorwasserstoffsäure geht ohne alle äufsere Veränderung vor sich.) Die Krystalle werden mit etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

[1] *Journ. Chem. Soc.* (1869) **22**, 394.

[2] *Chem. News* (1871) **24**, 291.

1. Kaliumdifluorjodat, JO_2Fl_2K.

Das Kaliumdifluorjodat bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche meist einzeln auftreten, zuweilen aber auch fächerförmige Aggregate bilden. Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn Dr. Hermann Zirngiebl erhaltenen Resultate:

„Krystallsystem: Rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.4148.$$

Die Krystalle sind centimetergrofse Tafeln nach c {001}, die Domen treten sehr zurück und die Pyramide p {112} bildet kleine Abstumpfungen der Ecken, so dafs die Krystalle ihr rechteckiges Aussehen kaum verlieren. Nach der b-Axe sind sie etwas gestreckt.

Die Reflexe der Flächen waren befriedigend. Jodsaures Ammonium krystallisiert ebenfalls rhombisch[1] mit dem Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0.9948 : 1 : 1.4335.$$

Der Habitus der Krystalle weicht aber sehr von einander ab. Die gefundenen und berechneten Werte sind:

Kanten:	Gemessen:	Zahl d. Kanten:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	90° 1′	(12)	90°
$b : c = (010) : (001)$	90°	(12)	90°
$a : b = (100) : (010)$	90°	(4)	90°
$r : c = (101) : (001)$	*54° 57′	(20)	—
$p : c = (112) : (001)$	*45° 7′	(15)	—
$q : c = (011) : (001)$	54° 51′	(18)	54° 45′
$a : p = (100) : (112)$	59° 56′	(20)	59° 57′
$s : c = (102) : (001)$	35° 31′	(5)	35° 29′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.
Ebene der optischen Axen b {010}.
Spitze Bisectrix $\perp$ c {001}.
Dispersion nicht sehr stark, $\varrho > v$.
Doppelbrechung negativ.
Axenwinkel, wegen der Zersetzlichkeit der Krystalle nur ungefähr bestimmt, in Luft $2E = 48°$, in einer Flüssigkeit von starker Lichtbrechung $2V = 34°$.“

Das Kaliumdifluorjodat ist in trockener Luft oder unter Paraffin beständig. An der Luft werden die glasglänzenden Krystalle trübe infolge der durch den Wassergehalt der Luft bewirkten Bildung

[1] A. S. Eakle, *Zeitschr. Krystallogr.* (1896) **26**, 578.

von Jodat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen im einerseits offenen Röhrchen schmilzt das Salz zu einer zuerst farblosen, sich aber rasch gelb färbenden Flüssigkeit; erhitzt man weiter, so verflüchtigen sich Jod und Sauerstoff und aufserdem ein Gas, das feuchtes Lackmuspapier rötet, vermutlich Fluorwasserstoff, welcher seine Entstehung der Luftfeuchtigkeit verdankt; der Rückstand besteht aus Kaliumfluorid, dem wenig Kaliumjodid beigemengt ist. Das Kaliumdifluorjodat löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsauren Flüssigkeit. Titriert man die hierbei freiwerdende Säure, so findet man eine der Annahme, dafs sich das Salz vollständig in Kaliumjodat und Fluorwasserstoff zersetzt hat, entsprechende Menge davon. Konzentriert man die Lösung, so scheiden sich immer jodsäurereichere, fluorhaltige Salze und schliefslich reine Jodsäure aus; diese Salze stellen vermutlich Gemenge von Jodsäure, bezw. sauren Jodaten mit Kaliumfluorid vor, ein einheitliches Salz konnte aus ihnen nicht isoliert werden. Die verdünnte wässerige Lösung giebt mit Calciumchlorid einen Niederschlag von Calciumfluorid. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; auf -10^{0} abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure ist ohne jede Einwirkung darauf, es tritt auch keine Lösung ein. Das Kaliumdifluorjodat läfst sich aus etwa $40\,\%$iger Fluorwasserstoffsäure unzersetzt umkrystallisieren, aus schwächerer Säure erhält man fluorfreie Jodate.

Analysen.

Zur Bestimmung des Jods wurden die Fluorjodate in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid mit Salzsäure angesäuert und 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossener Flasche stehen gelassen; dann wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. — Das Fluor wurde nach der Methode von Rose[1] als Calciumfluorid bestimmt. Dazu wurden die Salze in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung zuerst mit Essigsäure schwach angesäuert und dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschufs versetzt. Der aus dieser Lösung mit Calciumchlorid gefällte Niederschlag von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde gewaschen, getrocknet und geglüht, und ihm dann mit verdünnter Essigsäure das Calciumkarbonat entzogen; der Rückstand wurde gewogen. Um die Reinheit des erhaltenen Calciumfluorids zu prüfen, wurde es durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. — Zur Bestimmung der Alkalien wurden die Salze in einer Platinschale mit einer Lösung von Ammoniumsulfit so lange mäfsig erwärmt, bis sich alles Jod verflüchtigt hatte. Nach Zusatz von wenig Schwefelsäure wurde zur Trockne verdampft und das Alkalisulfat geglüht und gewogen.

[1] Fresenius, „Quantitative Analyse“ (6. Aufl.) **1**, 429.

I. 0.3234 g Substanz lieferten 0.1218 g K_2SO_4 = 16.9 % K.
0.5004 g „ „ 0.1638 g $CaFl_2$ = 15.9 % Fl.
0.1949 g „ verbrauchten 49.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 53.9 % J.

II. 0.1635 g Substanz lieferten 0.2291 g K_2SO_4 = 16.8 % K.
1.0490 g „ „ 0.3298 g $CaFl_2$ = 15.4 % Fl.
0.1061 g „ verbrauchten 27.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 54.0 % J.

	Berechnet für JO_2Fl_2K:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
J	= 53.76 %	53.9	54.0	53.8	53.6 %
O	= 13.56 „	13.3 a. d. Diff.	13.8 a. d. Diff.	13.9 a. d. Diff.	14.1 „ a. d. Diff.
Fl	= 16.09 „	15.9	15.4	15.6	15.5 „
K	= 16.59 „	16.9	16.8	16.7	16.8 „
	100.00 %	100.0	100.0	100.0	100.0 %

Die sauren Jodate, Kalium-di- und -trijodat, werden durch Fluorwasserstoffsäure nicht als solche fluoriert, sondern in normales Jodat und Jodsäure gespalten; das erstere wird dann in Difluorjodat verwandelt und scheidet sich bei genügender Konzentration aus, während die Jodsäure in Lösung bleibt.

Analysen.

III. 0.4132 g eines aus Kaliumdijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1539 g K_2SO_4 = 16.7 % K.
0.7126 g desselben Salzes lieferten 0.2283 g $CaFl_2$ = 15.6 % Fl.
0.211 g „ „ verbrauchten 53.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 53.8 % J.

IV. 0.3744 g eines aus Kaliumtrijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1402 g K_2SO_4 = 16.8 % K.
0.6854 g desselben Salzes lieferten 0.2182 g $CaFl_2$ = 15.5 % Fl.
0.1043 g „ „ verbrauchten 26.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 53.6 % J.

Die Zusammenstellung der Analysen III und IV findet sich in der vorhergehenden Tabelle.

Da einige Jodate mit Alkalihalogeniden Doppelsalze bilden, wurde untersucht, ob Kaliumdifluorjodat hierzu befähigt sei; es wurde jedoch aus Lösungen von 1 Mol. des Difluorjodats und 1 bezw. 2 Mol. Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure immer nur das Kaliumdifluorjodat zurückerhalten.

2. Ammoniumdifluorjodat, $JO_2Fl_2NH_4$.

Das Ammoniumdifluorjodat besitzt dieselbe Form wie das Kaliumsalz und ist nach der freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. ZIRNGIEBL damit isomorph:

„Krystallsystem: rhombisch hol.

$a : b : c = 0.9871 : 1 : 1.4107.$

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101)$	$*55^0\,1'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$*54^0\,40'$	—
$c : p = (001) : (112)$	$45^0\,14'$	$45^0\,7'$

Axenebene $= a\,(100)$.
Spitze Bisectrix $\perp c\,(001)$.
Axenwinkel cc 35^0 in Luft.
Dispersion gering $v > \varrho$.
Doppelbrechung negativ.“

Auch im übrigen verhält es sich wie das Kaliumsalz, nur beim Erhitzen erleidet es eine andere Zersetzung.

Analysen.

I. 0.2608 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 12.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak $= 8.4\ \%\ NH_4$.
0.5422 g Substanz lieferten 0.1921 g $CaFl_2 = 17.2\ \%$ Fl.
0.1580 g „ verbrauchten 44.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 59.3\ \%$ J.

II. 0.3416 g Substanz lieferten eine 15.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak $= 8.3\ \%\ NH_4$.
0.6321 g Substanz lieferten 0.2249 g $CaFl_2 = 17.3\ \%$ Fl.
0.3014 g „ verbrauchten 84.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 58.9\ \%$ J.

	Berechnet für $JO_2Fl_2NH_4$:	Gefunden: I.	II.
J	$= 59.03\ \%$	59.3	$58.9\ \%$
O	$= 14.89$ „	15.1 a. d. Diff.	15.5 „ a. d. Diff.
Fl	$= 17.67$ „	17.2	17.3 „
NH_4	$= 8.41$ „	8.4	8.3 „
	$100.00\ \%$	100.0	$100.0\ \%$

3. Rubidiumdifluorjodat, JO_2Fl_2Rb.

Das Rubidiumdifluorjodat ist gleichfalls, wie Herr Dr. ZIRNGIEBL berichtet, isomorph mit dem Kaliumsalz.

„Krystallsystem: rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9855 : 1 : 1.4423.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $p\{112\}$, $q\{011\}$.

Die Krystalle sind die gleichen wie die des Kaliumsalzes.

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$r : c = (101) : (001)$	*55° 16′	—
$p : c = (112) : (001)$	*45° 10′	—
$q : c = (011) : (001)$	54° 44′	54° 52′

Axenebene = b (010).
Spitze Bisectrix $\perp c$(001).
Axenwinkel cc 60° in Luft.
Dispersion gering $v < \varrho$.
Doppelbrechung negativ.“

Analyse.

0.4351 g Substanz lieferten 0.2071 g $Rb_2SO_4 = 30.5\ \%$ Rb.
0.4572 g „ „ 0.1216 g $CaFl_2 = 12.9\ \%$ Fl.
0.2493 g „ verbrauchten 53.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 44.9\ \%$ J.

Berechnet für JO_2Fl_2Rb:		Gefunden:
J	= 44.94 %	44.9 %
O	= 11.34 „	11.7 „ a. d. Diff.
Fl	= 13.45 „	12.9 „
Rb	= 30.27 „	30.5 „
	100.00 %	100.0 %

4. Cäsiumdifluorjodat, JO_2Fl_2Cs.

Läfst man eine Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich zunächst jodsäurereichere Krystalle (s. unten) und dann erst diejenigen des Cäsiumdifluorjodats aus. Dieses besitzt, wie Herr Dr. Zirngiebl mir freundlichst mitteilt, eine vom Kalium-, Ammonium- und Rubidiumsalze abweichende Form:

„Krystallsystem: Rhomb. hol.

$$a : b : c = 1.1765 : 1 : 0.5603.$$

Beobachtete Formen: a (100), b (010), m (110), n (210), s (101), r (011), ϱ (031), p (111), o (131).

Die Krystalle sind stängelig nach der c-Axe und tafelig nach

$a(100)$. Sie haben keine Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Kaliumsalz, weshalb Dimorphie vorliegen dürfte.

	Beobachtet:	Berechnet:
$s : s = (101) : (\bar{1}01)$	$= *50^0\,57'$	—
$s : p = (101) : (111)$	$= *26^0\,50'$	—
$a : p = (100) : (111)$	$= 67^0\,24'$	$67^0\,26'$
$a : m = (100) : (110)$	$= 49^0\,32'$	$49^0\,38'$

Axenebene $= c(001)$.
Stumpfe Bisectrix $\perp a(100)$."

Analysen:

I. 0.2591 g Substanz verbrauchten 47.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 38.8\ \%$ J.
0.3958 g Substanz lieferten 0.0904 g $CaFl_2 = 11.1\ \%$ Fl.
0.3872 g „ „ 0.2133 g $Cs_2SO_4 = 40.5\ \%$ Cs.

II. 0.4335 g Substanz verbrauchten 78.7 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3 = 38.4\ \%$ J.
0.4335 g „ „ zur Sättigung der freien Säure der wässerigen Lösung 26.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge; da dem Salz neutrales Cäsiumjodat zu Grunde liegt, kommt der ganze Säuregehalt auf Rechnung des Fluorwasserstoffes, jene 26.2 ccm $^1/_{10}$-norm. KOH entsprechen 11.5 % Fl.
0.1815 g Substanz lieferten 0.0995 g $Cs_2SO_4 = 40.3\ \%$ Cs.

	Berechnet für JO_2Fl_2Cs:	Gefunden: I.	II.
J	$= 38.48\ \%$	38.8	38.4 %
O	$= 9.70$ „	9.6 a. d. Diff.	9.8 „ a. d. Diff.
Fl	$= 11.52$ „	11.1	11.5 „
Cs	$= 40.30$ „	40.5	40.3 „
	100.00 %	100.0	100.0 %

In Verfolgung der oben erwähnten Beobachtung, dafs sich aus einer Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure zunächst jodsäurereichere Krystalle,[1] als dem Difluorjodat entspricht, ausscheiden, wurde gefunden, dafs aus einer Lösung von Cäsiumdijodat in Fluorwasserstoffsäure ein fluoriertes Cäsiumdijodat erhalten wird, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Fluor vertreten sind: $JO_2Fl_2Cs.JO_2Fl_2H.xH_2O$. Dieses Salz ist im Gegensatz zu den fluorierten einfachen Jodaten krystallwasserhaltig; aber die Krystalle verschiedener Darstellung zeigten wechselnden Wassergehalt, und die Bedingungen für die Bildung eines Salzes mit konstantem Wassergehalt müssen erst noch festgestellt werden.

[1] Diese Krystalle zeigten keine einheitliche Zusammensetzung.

5. Natriumdifluorjodat, JO_2Fl_2Na.

Läfst man bei der Darstellung dieses Salzes eine Lösung von Natriumjodat in Fluorwasserstoffsäure verdunsten, so scheidet sich zuerst Natriumfluorid und dann das Difluorjodat in dünnen, sechsseitigen, zerbrechlichen, stets miteinander verwachsenen Täfelchen aus. Die Kryställchen gestatteten keine krystallographische Untersuchung. Im übrigen entspricht das Natriumdifluorjodat vollkommen dem Kaliumsalze.

Analysen.

I. 0.7449 g Substanz lieferten 0.2538 g $Na_2SO_4 = 11.1\ \%$ Na.
0.7486 g „ „ 0.2529 g $CaFl_2 = 16.5\ \%$ Fl.
0.2417 g „ verbrauchten 65.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 57.5\ \%$ J.

II. 0.2216 g Substanz lieferten 0.0740 g $Na_2SO_4 = 10.8\ \%$ Na.
0.4077 g „ „ 0.1389 g $CaFl_2 = 16.6\ \%$ Fl.
0.3993 g „ verbrauchten 109.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung $= 57.8\ \%$ J.

	Berechnet für JO_2Fl_2Na:	Gefunden: I.	II.
J	= 57.69 %	57.5	57.8 %
O	= 14.55 „	14.9 a. d. Diff.	14.8 „ a. d. Diff.
Fl	= 17.27 „	16.5	16.6 „
Na	= 10.49 „	11.1	10.8 „
	100.00 %	100.0	100.0 %

Fluorierte Jodate von den Metallen, welche schwerlösliche Fluoride bilden, liefsen sich auf diese Art nicht darstellen; es scheiden sich bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf deren Jodate die betreffenden Fluoride aus, während Jodsäure in Lösung geht (nachgewiesen beim Calcium-, Baryum- und Nickeljodat). Ebensowenig läfst sich das schwerlösliche Silberjodat durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure fluorieren, es zeigte sich nach mehrtägiger Einwirkung in der Wärme nicht verändert. Auch beim Versetzen einer Lösung von Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure mit einer solchen von Silberfluorid in Fluorwasserstoffsäure wird fluorfreies Silberjodid gefällt.

Uber die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure schreibt A. Ditte:[1] „Jodsäure wird von Fluorwasser-

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1870) [4] **21**, 37. Ditte fügt noch hinzu, dafs er später noch weiter hierüber berichten werde, ich konnte aber in seiner II. Abhandlung über Jodate (*Ann. Chim. Phys.* (1890) [6] **21**, 145) nichts diesbezügliches finden.

stoffsäure schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod zersetzt; erwärmt man zum Sieden, so verflüchtigt sich das Jod und bei genügendem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure verschwindet alle Jodsäure; ist dies nicht der Fall, so scheidet sich ein Teil der Jodsäure unverändert wieder aus." Nach meinen Beobachtungen löst sich die Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure (von 20—60 %) leicht auf, und es findet auch beim Erwärmen keine Zersetzung statt. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupdicke, so scheidet sich die Jodsäure allmählich warzenförmig und frei von Fluor wieder aus. Die Jodausscheidung, welche Ditte beobachtete, wird wohl einer reduzierenden Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure zuzuschreiben sein.

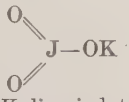
Die Vermutung, dafs auch in den Perjodaten Sauerstoff durch Fluor ersetzbar sein werde, hat sich nicht bestätigt; Kaliumperjodat, JO_4K, krystallisiert aus einer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus.

Auch mit dem Kaliumsalz der Bromsäure und Chlorsäure habe ich Versuche angestellt, gelangte jedoch auch hier nicht zu fluorierten Salzen. Kaliumbromat zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Fluorwasserstoffsäure teilweise in Brom und Sauerstoff; Kaliumchlorat krystallisiert unverändert wieder aus.

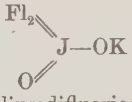
Was die Konstitution der beschriebenen Fluorjodate betrifft, so kann man sie, entsprechend der bei den Fluormolybdänaten, $MoO_2Fl_4K_2$, Fluorarsenaten, $AsOFl_4K$, etc. üblichen Auffassung, dafs diese Doppelsalze der Oxyfluoride MoO_2Fl_2, $AsOFl_3$ mit Kaliumfluorid vorstellen, als Doppelsalze des Jodoxyfluorids Jo_2Fl mit Alkalifluorid ansehen, z. B.:

$JO_2Fl.FlK.$

Indessen scheint es im vorliegenden Fall ebenso berechtigt und zudem einfacher, anzunehmen, dafs in den Difluorjodaten 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzt ist und dafs ihnen demgemäfs die Formel



Kaliumjodat



Kaliumdifluorjodat

zukommt. Auch die zwischen dem Kalium-, Ammonium- und Rubidiumdifluorjodat einerseits und dem Ammoniumjodat andererseits bestehende Isomorphie (s. S. 8) kann man in diesem Sinne deuten.

II. Fluormanganite.

Wie in der Einleitung erwähnt, finden sich in der Litteratur über fluorierte Manganate keine Angaben. Dagegen beschrieb Nicklès[1] ein dem Mangansuperoxyd entsprechendes Mangantetrafluorid, und ein Kaliumfluormanganit, $MnFl_6K_2$. Das Mangantetrafluorid erhielt er als braune Flüssigkeit durch Schütteln von ätherischem Mangantetrachlorid mit Fluorwasserstoffsäure; fügte er zu dieser braunen Flüssigkeit Kaliumfluorid, so fiel das Kaliumfluormanganit als rosenrotes, krystallinisches Pulver nieder.

Später wies indessen Christensen[2] nach, dafs dieses vermeintliche Kaliumfluormanganit ein Doppelsalz vom Mangantrifluorid mit Kaliumfluorid von der Formel $MnFl_3.2KFl.H_2O$ vorstelle, und dafs man durch Auflösen von auf verschiedene Weise dargestelltem Mangansuperoxyd — nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Manganoxydoxydul oder durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Salpetersäure — in Fluorwasserstoffsäure und Fällen der Lösung mit Kaliumfluorid stets das rosenrote Mangantrifluorid-Kaliumfluorid und keine Verbindung des vierwertigen Mangans erhält.

Im Folgenden sei die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kaliummanganat und auf Kaliummanganit, welches durch Zersetzung von Manganat mit Wasser dargestellt wurde, beschrieben.

Kaliummanganat[3] löst sich in etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure unter starker Erwärmung mit tief violettroter Farbe

[1] *Compt. rend.* (1867) **65**, 107; *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] **2**, 500.

[2] *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **35**, 67.

[3] Dieses wurde nach Aschoff („Die Übermangansäure u. s. w.", Berlin 1861, S. 15; *Gmelin-Kraut* [6. Aufl.] [2] **2**, 506) durch Kochen einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat mit Kalilauge von 1.33 spez. Gew. dargestellt; das ausgeschiedene Salz wurde auf Thon getrocknet.

auf. Konzentriert man diese Flüssigkeit (oder hat man sogleich eine genügende Menge Manganat gelöst), so scheidet sich beim Erkalten ein mit Prismen von Kaliumpermanganat vermischtes, gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus. Die Fluorwasserstoffsäure hatte also das Manganat, wie zu erwarten, in Permanganat und Mangansuperoxyd gespalten. Das Kaliumpermanganat erwies sich als frei von Fluor; wie oben in der Abhandlung über die Fluorjodate (S. 15) mitgeteilt wurde, scheiden sich auch die Perjodate aus ihrer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Ein dem Manganheptoxyd entsprechendes Oxyfluorid hat übrigens Wöhler, wie in der Einleitung erwähnt, durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumpermanganat und Calciumfluorid mit Schwefelsäure als gelben Dampf erhalten, der von Wasser in Übermangansäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wurde. — Der gelbe Körper konnte ein Derivat des Mangansuperoxyds sein, und ich versuchte daher, ihn in reinem Zustande zu gewinnen. Da er in Fluorwasserstoffsäure schwerer löslich ist, als das Kaliumpermanganat, lassen sich beide durch Behandlung damit trennen; der gelbe Körper bleibt schliefslich allein zurück. Er läfst sich aus heifser Fluorwasserstoffsäure umkrystallysieren und bildet dann goldgelbe, durchsichtige Kryställchen von bis 1 mm Durchmesser; unter dem Mikroskope erschienen sie als Würfel mit abgestumpften Ecken und als durchaus einheitlich. Der qualitativen Untersuchung zufolge bestand das Salz aus Mangan, Fluor und Kalium; mit Salzsäure entwickelte es Chlor. Bei der quantitativen Analyse konnten aber keine übereinstimmenden Werte erhalten werden, und aufserdem zeigte sich stets ein Fehlbetrag. Es stellte sich heraus, dafs dies einem Gehalte des Körpers an Silicium zuzuschreiben war; letzteres war vermutlich durch das Manganat in das Fluorid gelangt und wahrscheinlich als Kieselfluorkalium in wechselnder Menge (vielleicht in isomorpher Mischung) damit zusammenkrystallisiert. (Zum Nachweis der Kieselsäure wurde das Salz mit verdünnter Natriumkarbonatlösung in sehr geringem Uberschufs in der Wärme zersetzt, das Gemenge von ausgeschiedenem Mangansuperoxydhydrat und Kieselsäure abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure erhitzt; dabei scheidet sich die Kieselsäure ab.) Da ich vermutete, dafs das Kaliummanganat die Quelle für die Kieselsäure bilde, versuchte ich, das gelbe Salz direkt durch Auflösen von Kaliummanganit in Fluorwasserstoffsäure darzustellen. Dieses wurde durch Zersetzung des Manganats mit viel kaltem

Wasser unter Einleiten von Kohlensäure bereitet und gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es ist in kalter Fluorwasserstoffsäure wenig löslich, aber durch längeres Erwärmen läfst sich doch, besonders wenn die Fluorwasserstoffsäure reichlich mit Kaliumfluorid versetzt wurde, eine gröfsere Menge davon in Lösung bringen. Aus der bei mäfsiger Wärme konzentrierten Flüssigkeit krystallisierte wiederum das gelbe Salz aus, und zwar frei von Silicium; allerdings ist die Ausbeute sehr klein. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Fluorwasserstoffsäure wurde es in schönen Kryställchen und ganz rein erhalten. Die Analyse zeigte, dafs in dem Salze das von Nicklès irrtümlicherweise in seinem roten Salze vermutete Kaliumfluormanganit, $MnFl_6K_2$, vorliegt.

Analysen.

Zur Bestimmung des Mangans und Kaliums wurde das gepulverte Salz in einer Platinschale mit verdünnter schwefliger Säure bis zur völligen Reduktion des Mangans zu Oxydulsalz digeriert, die schweflige Säure durch Erwärmen vertrieben, das Mangan mit Ammoniumsulfid gefällt, das Mangansulfür wieder in verdünnter Salzsäure gelöst, und aus der Lösung das Mangan mit Natriumkarbonat gefällt. Das Mangankarbonat wurde gewaschen, geglüht und das Manganoxydoxydul gewogen. Im Filtrat wurde das Kalium als Sulfat bestimmt. — Das Fluor wurde nach der Rose'schen Methode bestimmt. Dazu wurde das Salz durch längeres Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung zersetzt, die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrierte Flüssigkeit mit Essigsäure gerade sauer gemacht, dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschufs versetzt und Calciumchlorid hinzugefügt. Mit dem Gemenge von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde weiter, wie oben bei den Fluorjodaten (S. 9) beschrieben, verfahren.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Mangans wurde das fein gepulverte Salz mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumjodid in verschlossener Flasche bei gelinder Wärme etwa 1 Stunde stehen gelassen, und dann das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{30}$-norm. Natriumthiosulfat titriert.

I. 0.1526 g Substanz lieferten 0.0470 g $Mn_3O_4 = 22.2\ \%$ Mn.
Dieselbe Substanz lieferte 0.1088 g $K_2SO_4 = 32.0\ \%$ K.
0.3269 g Substanz lieferten 0.3049 g $CaFl_2 = 45.4\ \%$ Fl.
II. 0.3295 g Substanz lieferten 0.1004 g $Mn_3O_4 = 22.9\ \%$ Mn.
Dieselbe Substanz lieferte 0.2332 g $K_2SO_4 = 31.8\ \%$ K.
0.1642 g Substanz lieferten 0.1536 g $CaFl_2 = 45.5\ \%$ Fl.

	Berechnet für $MnFl_6K_2$:	Gefunden: I.	II.
Mn	= 22.28 %	22.2	22.9 %
Fl	= 46.07 „	45.4	45.5 „
K	= 31.65 „	32.0	31.8 „
	100.00 %	99.6	100.2 %

0.1839 g Salz I verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 43.5 ccm $^1/_{30}$-norm. $Na_2S_2O_3$; dies entspricht 15.0 % wirksamem Fluor; für $MnFl_6K_2$ berechnen sich 15.36 % wirksames Fluors. Dieses verhält sich demnach zum Mangan wie 1.96 : 1, das Salz leitet sich also vom Mangantetrafluorid ab.

0.3165 g vom Salz II verbrauchten unter denselben Umständen 75.4 ccm $^1/_{30}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 15.1 % wirksamem Fluor (berechnet 15.36 %). Es verhält sich somit das wirksame Fluor zum Mangan wie 1.91 : 1.

Das Kaliumfluormanganit bildet sehr kleine, goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen. Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, die Krystalle von Herrn H. Zirngiebl messen zu lassen; dieser berichtet darüber wie folgt:

„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a : c = 1 : 1.6414.$$

Die honiggelben Krystalle bestehen aus Pyramide und Basis und sind tafelig nach letzterer. Obwohl sie sehr klein waren, gaben sie doch recht gute Reflexe. Sie zeigen im Konoskop ein einaxiges Bild auf c (0001).

Beobachtete Formen: c (0001), $p(10\bar{1}1)$.

	Gemessen:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1) : (0001) =$	*62° 11′	—
$pp = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	52° 27′	52° 29′

Spaltbarkeit unvollkommen nach c(0001).

Doppelbrechung schwach, negativ.

Ätzfiguren auf c(0001) zeigen ein Hexagon zweiter Stellung.“

Erhitzt man das Salz auf dem Platinblech oder im Reagensröhrchen, so wird es rotbraun, nimmt aber, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte, beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Erhitzt man stärker, so verflüchtigt sich, unter dem Einfluss der Feuchtigkeit der Luft, Fluorwasserstoff und der Rückstand wird violett. Bei sehr starkem Erhitzen im Platinfingertiegel wird es unter fortwährender Abgabe von Flurwasserstoff grauschwarz, und der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Manganoxydoxydul und Kaliumfluorid. Dabei konnten Spuren eines aus Kaliumjodid Jod freimachenden Gases nachgewiesen werden.

Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch in der Siedehitze. Ebenso wirken die Alkalien und die Alkalikar-

bonate, in Lösung geht in diesem Fall Alkalifluorid. Salzsäure löst in der Kälte mit tief dunkelbrauner Farbe; schon bei schwachem Erwärmen der Lösung entwickelt sich Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte unter Entwickelung von Fluorwasserstoff mit dunkelbrauner Farbe; erwärmt man, so verflüchtigen sich aufser Fluorwasserstoff noch Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird gebläut), und man erhält eine violette Lösung. (Das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid löst sich nach Christensen schon in kalter Schwefelsäure mit amethystvioletter Farbe.) Beim Behandeln des Salzes mit Salpetersäure scheidet sich Mangansuperoxyd ab, und gleichzeitig verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; in Lösung geht dabei kein Mangan im Gegensatz zu dem Mangantrifluorid-Kaliumfluorid. Phosphorsäure löst das Salz mit braunroter Farbe (das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid wird davon nach Christensen mit rotvioletter Farbe gelöst). In Eisessig ist das Salz unlöslich; verdünnte Essigsäure bewirkt Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Oxalsäure in wässeriger Lösung wird sogleich zu Kohlensäure oxydiert, Indigolösung entfärbt. Wasserstoffsuperoxyd wird milchig getrübt und rasch tritt Entwickelung von Sauerstoff auf, auch ohne Zusatz von Salzsäure; der Rückstand nimmt eine rötliche Farbe an.

Das Kaliumfluormanganit läfst sich, wie schon erwähnt, aus Fluorwasserstoffsäure (von etwa 40 %) umkrystallisieren. Die verdünnte Lösung ist gelb, die konzentrierte dunkelbraun; ist sie weinrot, so ist ein Teil des Mangans reduziert, wohl infolge einer Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure mit organischer Substanz.

Löst man das durch Zersetzen von Kaliummanganat mit kaltem Wasser dargestellte Mangansuperoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure, welche mit Rubidiumfluorid versetzt ist, so erhält man das Rubidiumfluormanganit, $MnFl_6Rb_2$. Es bildet wie das Kaliumsalz sehr kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Uber seine Krystallform teilt mir Herr Dr. H. Zirngiebl das folgende freundlichst mit:

„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a : c = 1 : 1.6185.$$

Beobachtete Formen: $c(0001)$, $p(10\bar{1}1)$.

Die Krystalle gleichen denen des Kaliumsalzes vollständig.

	Beobachtet:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1) : (0001)$	$= *61^0\,51'$	—
$pp = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$= 52^0\,21'$	$52^0\,19'$

Doppelbrechung schwach, negativ.“

Auch in seinem chemischen Verhalten ist es ein Analogon des Kaliumfluormanganits.

Analyse.

I. 0.1056 g Substanz verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 6.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat = 11.13 % wirksamem Fluor.

II. 0.0574 g Substanz verbrauchten unter denselben Umständen 10.15 ccm $^1/_{30}$-norm. Natriumthiosulfat = 11.18 % wirksamem Fluor.

	Berechnet für $MnFl_6Rb_2$:	Gefunden: I.	II.
Wirksames Fluor	= 11.17 %	11.13	11.18

Auch ein Ammoniumsalz scheint zu existieren, doch erhielt ich es nicht frei von Kalium (in isomorpher Vertretung des Ammoniums). Dagegen liefs sich ein Natriumsalz auf diese Weise nicht darstellen.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs aus den Mutterlaugen der Fluormanganite ein braunviolettes, kurzprismatisches Salz auskrystallisiert, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die beschriebenen Fluormanganite sind die ersten bis jetzt dargestellten krystallinischen Halogenverbindungen vom vierwertigen Mangan; man kennt zwar durch die Untersuchungen von Christensen[1] und Franke[2] das Mangantetrachlorid, aber es ist nur in ätherisch-salzsaurer Lösung bei tiefer Temperatur erhalten worden.

Das Kalium(rubidium)fluormanganit gehört zu den bei vielen vierwertigen Elementen auftretenden Verbindungen vom Typus des Kieselfluorkaliums, des Kaliumtellurbromids und des Kaliumplatinchlorids.

[1] *Journ pr. Chem.* (1887) [2] **35**, 67.
[2] *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **36**, 38.

III. Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bezw. Kaliumbismutat.

Die Darstellung reiner, von Wismuttrioxyd freier, Wismutsäure ist bekanntlich trotz der vielen hierüber ausgeführten Untersuchungen[1] noch immer ziemlich schwierig. Ich bereitete die Säure nach der von den meisten Autoren angewendeten Methode, nämlich durch Einwirkenlassen von Chlor auf in konzentrierter Kalilauge verteiltes Wismuttrioxyd. Dabei wurden die von P. Muir[2] angegebenen Mafsregeln eingehalten, weil auf diese Weise auch A. Hilger und van Scherpenberg[3] reine Wismutsäure darzustellen vermochten. Es gelang indessen nicht, auf diesem Wege ein von Trioxyd freies Präparat zu erhalten.

Es wurde nun die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure, einmal auf die mit Salpetersäure vom Alkali befreite Wismutsäure, sodann auf das alkalihaltige, durch Waschen mit warmem Wasser von den Chloriden und Chloraten gereinigte Produkt, welches hauptsächlich Kaliummetabismutat darstellt, untersucht.

Übergiefst man Wismutsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Es entwickeln sich unter Erwärmung Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird stark gebläut); das rotbraune Pulver wird ziemlich rasch hellgelb und infolge Überganges in Wismuttrifluorid schliefslich weifs.

Fügt man jedoch auf -10^{0} abgekühlte Fluorwasserstoffsäure zu der Wismutsäure und erhält man das Gemisch während der Dauer der Einwirkung auf dieser Temperatur, so findet nur eine ganz geringe Gasentwickelung statt, und die Wismutsäure behält längere Zeit ihre rotbraune Farbe bei. Allmählich wird sie indessen lockerer und löst sich dann teilweise; etwa nach 2 Stunden ist der Rückstand gelb. Giefst man die Lösung davon ab und trocknet ihn im Vakuum über Ätzkali, so wird er weifs und enthält dann kein Wismut mehr in fünfwertiger Form. Die farblose Lösung besafs stark oxydierende Eigenschaften: Sie machte aus Kaliumjodid Jod, aus Salzsäure Chlor frei, verwandelte Alkohol sogleich in Aldehyd und zerstörte organische Substanz (Filtrierpapier) sehr

[1] Siehe *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] **2**, 1000.

[2] *Journ. Chem. Soc.* (1881) **39**, 22. *Gmelin-Kraut* l. c.

[3] *Mitteil. aus dem Erlanger Pharmaz. Institut* (1889) **2**, 4.

rasch; durch Spuren einer Manganverbindung färbte sie sich violettrot. Eiskaltes Wasser fällte aus ihr rotbraune Wismutsäure. Ich vermutete daher, dafs ein höheres Wismutfluorid, etwa Pentafluorid, in der Lösung enthalten sei, und versuchte, es selbst oder ein Doppelsalz davon zu isolieren, was indessen nicht gelang. Läfst man die Lösung im Vakuum über Ätzkali verdunsten, so hinterbleibt ein weifser Rückstand, der nur aus Fluorverbindungen des dreiwertigen Wismuts besteht. Einige Male wurde allerdings am Rande der Platinschale eine rotbraune Ausscheidung beobachtet, welche mit Salzsäure Chlor entwickelte; sie war aber frei von Fluor und bestand demnach aus Wismutsäure. Um eventuell ein Doppelsalz zu erhalten, wurde die Lösung mit Kaliumfluorid versetzt und im Vakuum verdunstet; es hinterblieb aber wiederum das Fluorid des dreiwertigen Wismuts.

Fügt man Äther oder Wasser zu der Lösung, so wird fluorfreie Wismutsäure niedergeschlagen. Die Fällung mit Äther verläuft folgendermafsen: Beim Durcheinanderrühren der farblosen, fluorwasserstoffsauren Lösung mit eiskaltem Äther entreifst dieser der wässerigen Fluorwasserstoffsäure Fluorwasserstoff, und es tritt nach mehrmaligem Erneuern des Äthers zuerst eine rotbraune Trübung und dann ein voluminöser Niederschlag auf. Durch Reiben kann dieser zu raschem Absetzen gebracht werden und er wird durch wiederholtes Waschen mit Äther feinpulverig. Der getrocknete rotbraune Körper erwies sich als frei von Fluor. Eine Bestimmung des Gehaltes des Körpers an Wismutsäure ergab, dafs dieser ebenso grofs war, wie in dem ursprünglichen, zur Lösung benutzten Präparate:

0.1194 g der ursprünglichen Wismutsäure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 6.9 ccm $^1/_{10}$-norm Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei = 71.8 % Bi_2O_5.

0.1185 g des aus der fluorwasserstoffsauren Lösung gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 6.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung = 71.3 % Bi_2O_5.

Gielst man die kalte fluorwasserstoffsaure Lösung in sehr viel kaltes Wasser, so wird die Flüssigkeit tief rotbraun, bleibt aber zunächst durchsichtig. Nach einiger Zeit entsteht jedoch eine flockige Ausscheidung, die sich allmählich feinpulverig absetzt. Auch dieser Körper erwies sich als frei von Fluor, und sein Gehalt an Wismutsäure war nur wenig niedriger als der des ursprünglichen Präparates:

0.1824 g der ursprünglichen Säure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 10.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei $= 72.2\ ^0/_0\ Bi_2O_5$.

0.1356 g des gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 7.8 ccm $^1/_{10}$-norm Thiosulfatlösung $= 71.4\ ^0/_0\ Bi_2O_5$.

Die rotbraune Wismutsäure löst sich also in sehr kalter Fluorwasserstoffsäure farblos — vermutlich als Fluorid — auf und läfst sich aus dieser Lösung mit Wasser oder Äther unverändert wieder ausfällen.

Wie die Wismutsäure verhält sich im allgemeinen auch das Kaliumbismutat gegen Fluorwasserstoffsäure, nur wurde bei der Fällung der fluorwasserstoffsauren Lösung mit Äther ein höheres Wismutoxyd mit einem beträchtlichen Gehalte von Alkali und Fluor erhalten, welch letzteres dem Körper im Gegensatz zu dem aus der Lösung der Witmutsäure gefällten durch Waschen mit Äther nicht entzogen werden konnte. Der hell braunrote, pulverförmige Körper konnte entweder ein mit Kaliumfluorid verbundenes Wismutoxyfluorid oder ein Gemenge von Kaliumfluorid mit Wismutsäure sein. Die erstere Annahme wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs der Körper beim Kochen mit Alkalien oder Alkalikarbonaten seine Farbe verändert und dunkelbraun wird, was bei der Wismutsäure nicht der Fall ist, und ferner dadurch, dafs Wasser, womit man den Körper kocht, Fluorwasserstoff aufnimmt; beides ist am einfachsten als Folge der Zersetzung eines Oxyfluorids zu erklären. Beim Erwärmen des Pulvers mit Schwefelsäure verflüchtigen sich Fluorwasserstoff und Sauerstoff (Ozon), im übrigen verhält es sich wie Wismutsäure. Bei der quantitativen Analyse zeigte es sich, dafs die aus verschiedenen Präparaten dargestellten Oxyfluoride ungleiche Zusammensetzung besafsen und dafs sie namentlich nicht das gesamte Wismut in fünfwertiger Form enthielten. Dies rührt daher, dafs das Ausgangsmaterial mit Wismuttrioxyd in wechselnder Menge verunreinigt war, das sich in der Fluorwasserstoffsäure gleichfalls löste, bei der Fällung mit Äther als Oxyfluorür niedergeschlagen wurde und sich dann dem Oxyfluorid beimengte.

Aus den beschriebenen Erscheinungen kann man schliefsen, dafs das Wismut, aufser mit dem Sauerstoff, auch mit dem Fluor eine Verbindung bildet, in der es mehr als dreiwertig, vermutlich fünfwertig, auftritt.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Prof. Dr. Hilger) *der kgl. Universität.*